

PAT-NO: JP404193768A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04193768 A  
TITLE: PRODUCTION OF MATERIAL OR CERAMIC  
SINTERED BODY  
PUBN-DATE: July 13, 1992

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
WATANABE, KEIJI  
NISHIO, HIROAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
NKK CORP N/A

APPL-NO: JP02320649  
APPL-DATE: November 27, 1990

INT-CL (IPC): C04B035/64

ABSTRACT:

PURPOSE: To reduce cracks and defects by pouring a specified slurry into a porous casting mold made of metal, glass or ceramic powder, converting the mold into a gas unpassable film and carrying out hot isostatic pressing.

CONSTITUTION: The surface of a pattern corresponding to the cavity in a casting mold and made of wax, resin such as urea resin, urea, etc., is coated with a suspension of powder of a metal (e.g. Fe), glass (e.g. quartz glass) or ceramics (e.g. Si<SB>3</SB>N<SB>4</SB>) having a lower

softening point than a metal or ceramics to be sintered by  $\geq 10^{\circ}\text{C}$  and the pattern is removed to obtain a porous casting mold. A slurry prepd. by dispersing metal or ceramic powder of 0.02-100  $\mu\text{m}$  particle diameter in a dispersant (e.g. acetone) which can be extracted with a supercritical fluid or liquefied gas is poured into the porous casting mold and the sprue of the mold is covered with a metal, glass or ceramics. The dispersant is then extracted with the super-critical fluid or liquefied gas while holding the mold at the m.p. of the dispersant or above, the mold is converted into a gas unpassable capsule by heating to the softening point or above and hot isostatic pressing is carried out.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-193768

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 04 B 35/64

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

7821-4G

⑭ 公開 平成4年(1992)7月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 金属またはセラミックス焼結体の製造方法

⑯ 特 願 平2-320649

⑰ 出 願 平2(1990)11月27日

⑱ 発 明 者 渡 辺 圭 児 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

⑲ 発 明 者 西 尾 浩 明 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

⑳ 出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 田中 政浩

明 細 書

1 発明の名称

金属またはセラミックス焼結体の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 金属、ガラスまたはセラミックスの粉末を成形して得た多孔質鑄型に、超臨界流体または液化ガスによって抽出可能な分散媒に分散させた金属またはセラミックス粉末を鑄込み、鑄込み口を金属、ガラスまたはセラミックスで被覆するとともに、分散媒の融点以上に保持したまま分散媒を超臨界流体または液化ガスにより抽出し、多孔質鑄型と鑄込み口被覆部を形成している金属、ガラスまたはセラミックスの軟化温度以上まで加熱することによって多孔質鑄型をガス不透過性のカプセルとし、その後熱間等方加圧処理することを特徴とする金属またはセラミックス焼結体の製造方法

(2) 金属、ガラスまたはセラミックスの粉末を成形して得た多孔質鑄型に、金属またはセラミックス粉末を熱分解可能な分散媒に分散させたスラリー

を鑄込み、鑄込み口を金属、ガラスまたはセラミックスで被覆するとともに、このスラリーを多孔質鑄型に入れたまま加熱することによってスラリーの分散媒を熱分解させて除去し、多孔質鑄型と鑄込み口被覆部を形成している金属、ガラスまたはセラミックスの粉末の軟化温度まで加熱することによって多孔質鑄型をガス不透過性のカプセルとし、その後熱間等方加圧処理することを特徴とする金属またはセラミックス焼結体の製造方法

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は金属、ガラスまたはセラミックスの粉末で製造した多孔質鑄型にスラリーを鑄込み成形した後、熱間等方加圧処理(HIP)により焼結する方法に関する。

(従来の技術)

金属あるいはセラミックスのターボチャージャロータのような複雑形状の焼結体を得るには、複雑形状品を欠陥のない状態で成形する技術とその成形体を緻密に焼き固める技術が必要である。

前者の技術として出願人は、先に特開平2-70007号公報において、超臨界流体または液化ガスによって抽出可能な分散媒に分散させた金属またはセラミックス粉末スラリーを多孔性の鑄型に鑄込み、分散媒の融点以上の温度を保持させながら分散媒の少なくとも10重量%を超臨界流体または液化ガスにより抽出して、被処理物に保形性を付与させて成形体を得る方法を開示した。この方法では、複雑形状品の成形が容易であるのみならず、成形体に欠陥を導入せずに短時間でバインダーを取り除くことが可能である。

また、後者の技術の一つとして特開昭47-25003号公報において粉末材料を成形体上に被覆し、粉末材料の融点以上で加熱することによって粉末材料をガス不透過膜に転化しその後、HIPし緻密な焼結体を製造する方法が開示されている。この方法は、他のHIP法に比べ複雑形状品を緻密に焼結できるという特徴がある。この二つの技術を組み合わせることによって、複雑形状の緻密な焼結体を得ることができる。その工程図を第3図

に示す。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記の金属またはセラミックス製造方法は次に示すような問題点がある。すなわち、超臨界流体または液化ガスによる分散媒の抽出、熱分解後に多孔質鑄型を取り除いた後、金属、ガラスまたはセラミックスを被覆し、その金属、ガラスまたはセラミックスのバインダーを熱分解、HIPするという非常に多くの工程を含むプロセスの為、極めて長い時間を必要とする。また、成形体のバインダーを熱分解した後、石膏またはセラミックス性多孔質型を取り除く際や金属、ガラスまたはセラミックスを被覆する際、脱脂体の強度が弱いため脱脂体に亀裂や欠けが生じ易くなる。特に、薄肉形状品ではこの問題点はさらに顕著になる。ここで導入された欠陥は、最終工程であるHIPによっても取り除くことができず、製品に重大な影響をあたえる。

〔課題を解決するための手段〕

本発明はかかる問題点を解決するべくなされた

- 3 -

ものであり、HIP時にガス不透過膜へ転化できる金属、ガラスまたはセラミックスの粉末で多孔質鑄型を形成することによって、スラリー中の分散媒を超臨界流体もしくは液化ガスによる抽出又は熱分解を利用して多孔質鑄型を通して除去したのち、多孔質鑄型形成体の軟化温度以上に加熱することによってこれをそのままカプセルとして用いるようにしたことを特徴としている。

すなわち、本発明は金属、ガラスまたはセラミックスの粉末を成形して得た多孔質鑄型に、超臨界流体または液化ガスによって抽出可能な分散媒に分散させた金属またはセラミックス粉末スラリーを鑄込み、鑄込み口を金属、ガラスまたはセラミックスで被覆するとともに、分散媒の融点以上に保持したまま分散媒を超臨界流体または液化ガスにより抽出し、多孔質鑄型と鑄込み口被覆部を形成している金属、ガラスまたはセラミックスの軟化温度以上まで加熱することによって多孔質鑄型をガス不透過性のカプセルとし、その後熱間等方加圧処理することを特徴とする金属またはセラミ

ックス焼結体の製造方法及び上記方法において分散媒を抽出でなく熱分解によって除去する方法に関するものである。

本発明の方法で成形、焼結される粉体は2%Ni-98%Fe混合粉、SUS316粉、高速度鋼粉等の金属粉、アルミナ粉、ジルコニア粉、窒化珪素粉、炭化珪素粉等のセラミックス粉、炭化タングステン-コバルト混合粉、炭化チタン-ニッケル混合粉等の金属とセラミックスの混合粉である。これらの粉体の粒径は0.02から100 $\mu$ m程度である。

多孔質鑄型は従来、スラリーの鑄込みの時の保圧に耐える強度、抽出時に超臨界流体または液化ガスが鑄型の外面全体から内面全体に浸透できる通気性が要求されるため、石膏や多孔性のセラミックスのものが適当であった。本発明は鑄型を加熱によりガス不透過性膜へ転化した後、HIPし焼結させる方法であるので、従来の性質に加えて加熱によりガス不透過膜が生じる材質であることが要求される。さらに、その軟化点が焼結体となる金属またはセラミックスの軟化点よりも低くな

- 5 -

- 6 -

ければならない。両者の軟化点の差は10℃以上、好ましくは50℃以上である。この目的に合う材質としてはFe、Ni、Cuなどの金属粉、石英ガラス、バイコールガラス、バイレックスガラスなど石英を主成分とし、その他の成分が $Al_2O_3$ 、0~20重量%、 $B_2O_3$ 、0~30重量%及び残部不可避不純物からなるガラス粉、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Al_2O_3-SiO_2$ 、 $Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3$ などのセラミックス粉等から選択される。金属粉、ガラス粉またはセラミック粉単味では多孔質鑄型の強度が弱い場合には、金属またはガラス粉にエチルシリケート、エチルシリケートの加水分解液、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、パラフィンワックス、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のバインダーを加えたものが好ましい。また、水ガラス、エチルシリケート加水分解物、コロイダルシリカ等を乾燥させたもの、ステンレス鋼等の多孔質焼結金属、バイレックス等の多孔質ガラス、 $Al_2O_3$ 等の多孔質セラミックスなどが

挙げられる。多孔質鑄型としては、割り型やシェル鑄型等が挙げられるが、本発明における多孔質鑄型はHIP時にガス不透過膜へ変化するため再利用が困難であり、鑄型を使い捨てにする必要がある。鑄型を製造するコスト、時間また複雑形状への適用性を考えると、シェル鑄型が好まれる。シェル鑄型は鑄型のキャビティ形状に相当するパターンをワックス、尿素樹脂等の樹脂、尿素等で作成し、このパターン表面に金属、ガラスまたはセラミックス粉を被覆し、所定の厚みとした後、水蒸気処理、熱分解、水洗等により内部のワックス樹脂、尿素等を除去することによって得られる。金属、ガラスまたはセラミックス粉の被覆法は、パターン表面への金属、ガラスまたはセラミックス粉の懸濁液の刷毛塗り、スプレーでの塗布、懸濁液中へのパターンの浸漬、金属、ガラスまたはセラミックス粉の静電塗着、溶射噴霧等が挙げられる。

金属またはセラミックス粉を分散させる分散媒は粉末に流動性を付与する役割を担うが、従来の

- 7 -

方法のように成形用バインダーとしての役割は不要である。これらは前述のように、本発明では分散媒除去することによってスラリーの流動性を消失させて成形性を生じさせ、成形体とするからである。超臨界流体または液化ガスにより抽出する場合には、これにより抽出できる液体を少なくとも10重量%以上、分散媒に添加する必要がある。この目的にあう液体としてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、セチルアルコール、ステアリアルアルコール、オクチルアルコール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ヘキサン、ベンゼン等の低分子量の炭化水素、パラフィンワックス、モンタンワックス、ポリエチレンワックス、みつろう、ラノリン、鯨ろう等のワックス等が適用できる。一方、分散剤を熱分解によって除去する場合にも上記の液体から適宜選択して使用することができる。さらにシラザンオイル、ポリカルボシランの溶剤希釈液のように熱分解によってセラミックスを残留させる物質でもよい。

- 9 -

- 8 -

オレイン酸等の分散剤、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、フェノール樹脂等の増粘剤を加えてスラリーの流動性を調節することもできる。

スラリーは鑄込みに必要な流動性を確保できる範囲においてできる限り金属粉またはセラミックス粉の濃度の高いものがよい。その濃度は45容積%以上85容積%以下とすることが望ましい。45容積%未満ではHIP工程で緻密化が難しく、また85容積%を越えると粉の粒度分布、分散剤等を工夫しても鑄込みに必要な流動性を得るのは困難となる。適正な流動性の目安としてはスラリーの粘度が50~10<sup>4</sup>ポイズの範囲にあることである。

分散媒を抽出する場合に使用される超臨界流体または液化ガスとしては二酸化炭素、エタン、プロパン、エチレン、ジクロロジフルオロメタン、モノクロロトリフルオロメタン、アンモニア等臨界温度が0℃以上140℃以下の物質が効率的な抽出の観点より望ましい。分散媒の抽出量は少なくとも

- 10 -

も分散媒の10重量%とする。

ガス不透過膜を利用してHIPを行うには、スラリーを鑄込んだ後、鑄込み口を加熱によりガス不透過膜となるもので被覆しておく必要がある。その材質としては、多孔質鑄型と同様なものが望ましく、前述のものの中から適宜選択して用いることができる。特別な目的がなければ多孔質鑄型と同一材料を用いればよい。さらに多孔質でない金属、ガラスまたはセラミックスで鑄込み口を被覆してもよい。この鑄込み口の被覆は、分散媒抽出後に行なっても差しつかえないが、工程上抽出前に行なうほうが簡便である。

超臨界流体または液化ガスによる抽出を行なった場合にもスラリーの残りの分散媒、シェル鑄型形成の際に使用した有機バインダーおよび鑄込みは、被覆部に使用した有機バインダーの熱分解を行う必要がある。この際、スラリーの分散媒、シェル鑄型および鑄込み口被覆部の有機バインダーの熱分解が不十分であるとその後HIP工程において、金属またはセラミックスの成形体および

金属、ガラスまたはセラミックスのガス不透過膜からのカーボン含有ガスが発生する。それによってガス不透過膜の信頼性が低下し、焼結体に悪影響を及ぼすことになる。従って、スラリーの分散媒、シェル鑄型および鑄込み口被覆部の有機バインダーを完全に熱分解する必要がある。これらを熱分解させるには400℃以上1200℃以下が適している。

続いて、多孔質鑄型と鑄込み口被覆部を形成している金属、ガラスまたはセラミックスの軟化点以上に加熱することによって多孔質鑄型をガス不透過性のカプセルに変える。このカプセル化は、真空あるいは10気圧以下の低ガス圧下で行なわねばならない。さもないと封入されたガスが後工程のHIP時に緻密化を阻害するからである。カプセル化温度はHIP温度以下、熱分解上限温度以上の温度とし、前述のようにこの温度範囲に軟化温度があるような金属あるいはセラミックスを選択せねばならない。

加熱封止後、冷却してHIP装置に移してHIP

- 11 -

P処理を施こしてもよい。また、HIP装置内で加熱封止を行ない、冷却することなく引き続きHIP温度まで加熱してHIP処理を施こしてもよい。

HIP処理は、高温高圧のガスによりカプセルを介して内部の成形体に加熱と加圧を施こし、緻密な焼結体にする方法であり、公知の方法に従えばよい。通常、HIP処理条件は処理物にあうように選択するが500~2200℃の温度、500~2000気圧の圧力が使用される。

HIP後の脱カプセルの方法はいずれでもよい。例えばサンドブラストのような機械的方法、腐食液によるエッチングが適用できる。

このようにして緻密な焼結体が得られる。

〔作用〕

この発明における多孔質鑄型は、スラリー鑄込み用の型としてだけでなく、鑄型の多孔質部が分散媒除去の際の通路として利用され、さらにHIP処理時に高圧のガスが処理物の内部に侵入することを防止するとともに、熱と圧力を内部に伝え

る働きをする。

〔実施例〕

実施例1

窒化珪素のボルトを作製した。まず、平均粒径0.7μmのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、92.0重量部と焼結助剤としての平均粒径0.5μmのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、6.0重量部、平均粒径1.2μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2.0重量部に流動パラフィン27.6重量部、オレイン酸3.0重量部を加えて24時間混練した。

一方、ボルト形状のワックスにバイコールガラス50.0重量部、ポリビニルアルコール3.0重量部、エタノール47.0重量部からなるスラリーを刷毛塗り乾燥し、その後120℃の加熱によりワックスを取り除いた。このようにして、ボルト形状に対応するキャビティ形状のバイコールガラス製のシェル鑄型を製造した。このシェル鑄型に上記スラリーを22℃、鑄込み圧力3kg/cm<sup>2</sup>で鑄込んだ。その後、鑄込み口を先のバイコールガラススラリーを用いて刷毛塗りを行い被覆した。これを抽出装置に挿入し200kg/cm<sup>2</sup>・32℃の超臨界二酸化炭素を流

- 13 -

- 14 -

通させながら4時間接触させた。この間、流動パラフィンとオレイン酸の混合物が抽出された。その量はスラリー中の分散媒の68重量%に相当した。一方、ガラスのバインダーであるポリビニルアルコールは抽出されていなかった。次いで、鑄型ごと取り外して加圧脱脂炉に挿入した。雰囲気は窒素とし、ガス圧6kg/cm<sup>2</sup>で流通させながら100℃/hrの昇温速度で昇温した。500℃に到達後1時間そのまま保持してから放冷し、大気圧に戻した。この脱脂体をそのままHIP炉に入れ、1500℃まで真空加熱した後、Arガスを導入し1700℃、2000atmで2時間HIP処理を行った。HIP後バイコールガラスをサンドブラストにより取り除き、理論密度比99.9%で欠陥の無い焼結体を得た。スラリーの製造から焼結体を得るまで5日間を要した。

比較例1

実施例1と同様な方法で製造したスラリーをジルコンサンドのシェル鑄型に同条件で鑄込み、抽出、脱脂を行った。脱脂後、鑄型を取り除いたがその際、ボルトの先端に亀裂が導入された。その

脂肪体をバイコールガラスの懸濁液中に浸漬、乾燥後実施例1と同条件でHIPし、その後ガラスを取り除いた。理論密度比99.9%であったが、ボルトの先端に亀裂が存在した。また、スラリーの製造から焼結体を得るまで7日間を要した。

#### 実施例2

ボルト形状のワックスをSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 40.0重量部、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.5重量部、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5重量部、ポリビニルアルコール3.0重量部、エタノール47.0重量部からなるスラリー中に浸漬し、その後120℃の加熱によりワックスを取り除いた。このようにして、ボルト形状に対応するキャビティ形状のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>製のシェル鑄型を製造した。このシェル鑄型に実施例1と同様な方法で製造したスラリーを同条件で鑄込み、抽出、脱脂を行った。次に、その脱脂体を窒素雰囲気下で1820℃で10分間焼結し、窒化珪素シェル鑄型をガス不透過膜へ転化した。その後1750℃、2000atmで2時間HIP処理を行った。HIP後、ガス不透過膜をサンドブラストにより取り除き、理論密度比99.8%で欠陥の無い焼結体

- 15 -

を得た。スラリーの製造から焼結体を得るまで5日間を要した。

#### 実施例3

窒化珪素のボルトを作製した。まず平均粒径0.7μmのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 92.0重量部と焼結助剤としての平均粒径0.5μmのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.0重量部、平均粒径1.2μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.0重量部に流動パラフィン27.6重量部、オレイン酸3.0重量部を加えて24時間混練した。

一方、ネジ部直径16.5mm、全長73.2mmのボルト形状のワックスにバイコールガラス50.0重量部、ポリビニルアルコール3.0重量部、エタノール47.0重量部からなるスラリーを刷毛塗り乾燥し、その後120℃の加熱によりワックスを取り除いた。このようにして、ボルト形状に対応するキャビティ形状のバイコールガラス製のシェル鑄型を製造した。このシェル鑄型に上記スラリーを22℃、鑄込み圧力3kg/cm<sup>2</sup>で鑄込んだ。その後、鑄込み口を先のバイコールガラススラリーを用いて刷毛塗りを行い被覆した。

- 17 -

- 16 -

これを脱脂炉内に設置した。窒素を供給し、ガス圧を6kg/cm<sup>2</sup>に保持しながら流通させつつ3℃/hrで500℃まで昇温し、500℃に到達後1時間その温度に保持してから電源を切りガス流通を継続しながら常温まで冷却し大気圧に戻した。

この脱脂体をそのままHIP炉に入れ1500℃まで真空加熱した後、Arガスを導入し1700℃、2000atmで2時間HIP処理を行った。HIP後、バイコールガラスをサンドブラストにより取り除き、理論密度比99.9%で欠陥の無い焼結体を得た。

(発明の効果)

本発明の金属またはセラミックスの製造方法は多孔質鑄型に鑄込み後、鑄型を取り除くことなしにその鑄型をガス不透過膜へ転化し、熱間等加圧処理することの特徴とする方法であり、従来法よりも工程を大幅に短縮することが可能である。また、従来多孔質鑄型を除去する際に導入され易かった亀裂や欠陥も著しく減少する。

#### 4 図面の簡単な説明

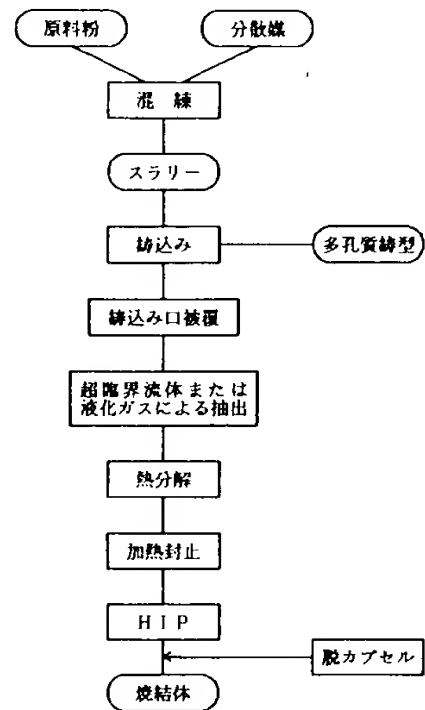
第1図及び第2図は本発明の実施態様を示すフ

- 18 -

ローシートであり、第3図は従来の方法の一例のフローシートである。

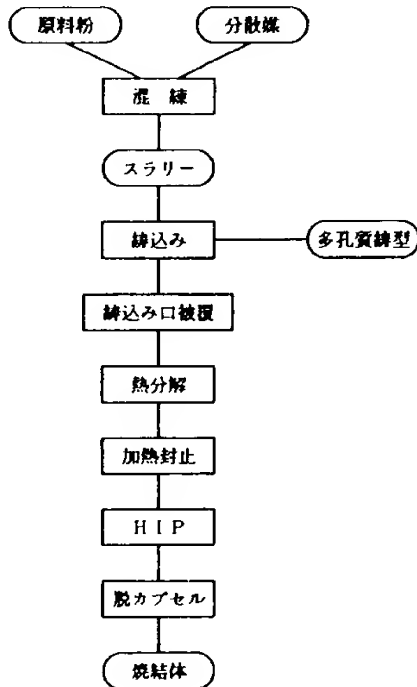
特許出願人 日本鋼管株式会社  
代理人 弁理士 田中 政浩

第 1 図



- 19 -

第 2 図



第 3 図

